

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212368

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl. C08L 25/12
B41M 5/26
C08J 5/00
C08K 3/04
C08K 3/22
C08K 5/521
// (C08L 25/12
C08L 51:04)
(C08L 25/12
C08L 51:04
C08L 83:04)

(21)Application number : 2001-013355

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 22.01.2001

(72)Inventor : MITSUI SATOSHI
TANAKA SHUSUKE
KITANO KOZO

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION FOR LASER-MARKING AND MOLDED PRODUCT COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition capable of exhibiting excellent laser-marking properties, flame retardance, impact and heat resistances, fluidity and thermal stability without deteriorating excellent mechanical characteristics essential to a thermoplastic resin and to provide a molded product.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition for laser-marking is obtained by compounding 100 pts.wt. of the thermoplastic resin composed of 10-50 wt.% of a graft copolymer prepared by carrying out graft copolymerization of a monomer mixture composed of an aromatic vinylic monomer, a vinyl cyanide monomer and other vinylic monomers in the presence of a rubber-like polymer and 50-90 wt.% of a vinylic copolymer obtained by copolymerizing a monomer mixture composed of an aromatic vinylic monomer, a vinyl cyanide monomer and other vinylic monomers with 1-30 pts.wt. of a specific aromatic phosphate compound and 0.0001-5 pts.wt. of carbon black and/or 0.001-5 pts.wt. of tri-iron tetroxide.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

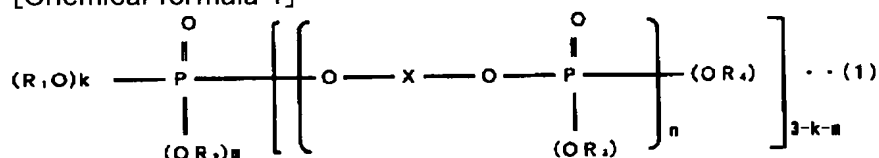
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Under existence of the gum polymer (a) 20 – 80 weight sections 40 to 90 weight % of aromatic vinyl system monomers (b), 10 to 50 weight % of graft copolymer (I)s which carry out the graft copolymerization of the monomeric mixture 80 which consists of 10 to 60 weight % of vinyl cyanide system monomers (c), and 0 to 80 weight % of other copolymerizable vinyl system monomers (d) – the 20 weight sections, 50 to 90 weight % of vinyl system copolymer (II)s which carry out copolymerization of the monomeric mixture which consists of 40 to 90 weight % of aromatic vinyl system monomers (b), 10 to 60 weight % of vinyl cyanide system monomers (c), and 0 to 80 weight % of other copolymerizable vinyl system monomers (d), As opposed to thermoplastics, ** and others, 100 weight section, A flame retardant resin composition for laser marking which blends aromatic phosphate compound (III) 1 expressed with a following general formula (1) – 30 weight section and carbon black (IV) 0.0001 – 0.5 weight section, and/or triiron tetroxide (V) 0.001 – 5 weight section.

[Chemical formula 1]



(It is among a formula and X are substitution or an unsubstituted phenyl group in an alkyl group independently respectively an allylene group of the carbon numbers 6–22, R1, R2, R3, and R4.) 0 or a positive integer, k, and m of n are 0, 1, or 2, respectively. However, k+m is more than [0 or less / 2].

[Claim 2] The flame retardant resin composition for laser marking according to claim 1 which blends further 0.2 to silicone resin (VI) 4 weight section to thermoplastics 100 weight section.

[Claim 3] The flame retardant resin composition for laser marking according to claim 1 or 2 whose at least one of R1, R2, R3, and R4 is a phenyl group of alkyl-group substitution of the carbon numbers 1–6 in a general formula (1) showing aromatic phosphate compound (III).

[Claim 4] The flame retardant resin composition for laser marking according to claim 1 or 2 R1, R2, R3, and whose R4 are the phenyl groups of alkyl-group 2 substitution of the carbon numbers 1–6 in a general formula (1) showing aromatic phosphate compound (III).

[Claim 5] The flame retardant resin composition for laser marking according to any one of claims 1 to 4 which blends 0.1 to colorant (VII) 5 weight section further to thermoplastics 100 weight section.

[Claim 6] Flame-retardant-resin mold goods for laser marking which consist of the flame retardant resin composition for laser marking according to any one of claims 1 to 5.

[Claim 7] The flame-retardant-resin mold goods for laser marking according to claim 6 whose mean particle diameter of particles of carbon black (IV) observed in mold goods and/or triiron tetroxide (V) is 2 micrometers or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the thermoplastic resin composition excellent in laser marking nature, fire retardancy, shock resistance, heat resistance, mobility, and lightfastness, without spoiling the original outstanding mechanical property of thermoplastics.

[0002]

[Description of the Prior Art]Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS plastics) is excellent in a moldability and shock-proof balance, and is broadly used for the use for OA equipment or home electronics. An indication according [such mold goods] to a character etc. was given in many cases, and the display with printing or the seal which used ink, such as silk printing and TAMPO printing, etc. has been performed conventionally.

[0003]However, since recent years come and the marking technique by laser beams can carry out simple and efficiently, attention is attracted. This is the technology in which marking of resin becomes possible at the time of the exposure of laser beams when foaming and decomposition, or the resin surface carbonizes.

[0004]How to blend carbon black or graphite into material as these technical methods (JP,S57-116620,A), (Meta) How to blend other thermoplastics to the method (JP,H8-112968,A) and rubber content styrene resin which blend the copolymer which consists of an acrylic ester system monomer and a vinyl system monomer to rubber content styrene resin. (JP,H9-100390,A) etc. -- it is proposed.

[0005]However, since most plastics are flammabilities essentially, aiming at flameproofing, various technology has been thought out from the problem of safety. And generally the method of blending a halogen series flame retardant and antimony oxide, such as a bromine compound with high flameproofing efficiency, with resin, and carrying out flameproofing is adopted. However, this method has problems, like there is much volume of smoke outbreak in the case of combustion.

[0006]Then, in order to conquer the fault of the halogen series flame retardant of these in recent years, flame retardant resin which does not contain halogen at all has come to be desired strongly. As a method of carrying out flameproofing of the thermoplastics for laser marking, without using chlorine and brominated flame retardants, the method (JP,H8-244351,A) of blending a phosphorus series flame retardant and black iron oxide with rubber reinforced thermoplastic resin, etc. are proposed.

[0007]

[Problem to be solved by the invention]However, fire retardancy sufficient also as a constituent given in JP,H8-244351,A is hard to be acquired, When the copolymer which consists of an acrylic ester (meta) system monomer and a vinyl system monomer was used, even if it added the problem to which shock resistance falls, and other thermoplastics, the not enough problem also had color definition.

[0008]This invention solves this problem and it aims at providing the resin composite which is excellent in shock resistance and heat resistance at the same time it gives advanced laser marking nature and fire retardancy to thermoplastics.

[0009]

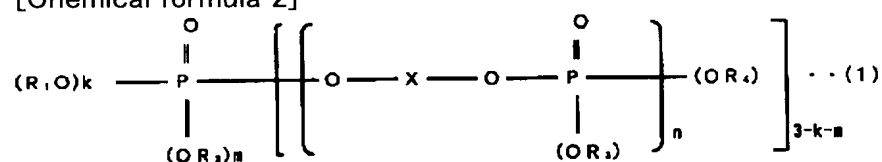
[Means for solving problem]This invention by also using a silicone series compound together for a specific phosphorus system compound to thermoplastics further preferably, and blending the specific amount of carbon black and/or a triiron tetroxide with it, as a result of inquiring

wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved, Without spoiling the outstanding mechanical characteristic, laser marking nature and fire retardancy are given specifically, and shock resistance and mobility improve, and it finds out that the surface appearance after lightfastness and dry heat treatment is good.

[0010]Namely, the flame retardant resin composition for laser marking of this invention, Under existence of the gum polymer (a) 20 – 80 weight sections 40 to 90 weight % of aromatic vinyl system monomers (b), 10 to 50 weight % of graft copolymer (I)s which carry out the graft copolymerization of the monomeric mixture 80 which consists of 10 to 60 weight % of vinyl cyanide system monomers (c), and 0 to 80 weight % of other copolymerizable vinyl system monomers (d) – the 20 weight sections, 50 to 90 weight % of vinyl system copolymer (II)s which carry out copolymerization of the monomeric mixture which consists of 40 to 90 weight % of aromatic vinyl system monomers (b), 10 to 60 weight % of vinyl cyanide system monomers (c), and 0 to 80 weight % of other copolymerizable vinyl system monomers (d), Aromatic phosphate compound (III)1 expressed with a following general formula (1) – 30 weight section and carbon black (IV)0.0001 – 0.5 weight section, and/or triiron tetroxide (V)0.001 – 5 weight section are blended to thermoplastics, ** and others, 100 weight section.

[0011]

[Chemical formula 2]



(It is among a formula and X are substitution or an unsubstituted phenyl group in an alkyl group independently respectively the allylene group of the carbon numbers 6–22, R1, R2, R3, and R4.) 0 or a positive integer, k, and m of n are 0, 1, or 2, respectively. However, k+m is more than [0 or less / 2].

[0012]

[Mode for carrying out the invention]The resin composite of this invention is explained concretely below.

[0013]Graft copolymer (I) in this invention is under the gum polymer (a) 20 – 80 weight-section existence. 40 to 90 weight % of aromatic vinyl system monomers (b), It is a graft copolymer which carries out the graft copolymerization of the monomeric mixture 80 which consists of 10 to 60 weight % of vinyl cyanide system monomers (c), and 0 to 80 weight % of other copolymerizable vinyl system monomers (d) – the 20 weight sections. The copolymer which has not carried out a graft to graft copolymer (I) here with the material which usually took the structure which carried out graft copolymerization to the gum polymer is also contained.

[0014]As the above-mentioned gum polymer (a), glass transition temperature is preferred for a thing 0 ** or less, and diene system rubber is used preferably. Specifically Polybutadiene, a styrene butadiene copolymer, an acrylonitrile butadiene copolymer, Acrylic rubbers, such as diene system rubbers, such as a block copolymer of styrene butadiene and an acrylic acid butyl-butadiene copolymer, and polybutyl acrylate, polyisoprene, an ethylene-propylene-diene system ternary polymerization object, etc. are mentioned. Polybutadiene or a butadiene copolymer is especially preferred.

[0015]Especially although the diameter of a rubber particle in particular of a gum polymer (a) is not restricted, its mean particle diameter of a rubber particle is preferred 0.10–0.60 micrometer in respect of shock resistance [what / is 0.15–0.50 micrometer].

[0016]Especially styrene is preferred although styrene, alpha-methylstyrene, vinyltoluene, o-ethylstyrene, p-t-butylstyrene, etc. are mentioned as an aromatic vinyl system monomer (b) used for graft copolymer (I) and vinyl system copolymer (II).

[0017]Although acrylonitrile, a methacrylonitrile, ethacrylonitrile, etc. are mentioned as a vinyl cyanide system monomer (c) used for graft copolymer (I) and vinyl system copolymer (II), especially acrylonitrile is preferred in respect of shock resistance.

[0018]As a copolymerizable vinyl system monomer (d) of others which are used for graft copolymer (I) and vinyl system copolymer (II), Maleimide system monomers, such as maleimide, N-methylmaleimide, and N-phenylmaleimide, Acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, a maleic anhydride, phthalic acid, alpha, such as alpha, such as itaconic acid, beta-unsaturated carboxylic

acid and its anhydride, methyl acrylate, and butyl acrylate, beta-unsaturated carboxylic acid ester, acrylamide, etc. can be used, and N-phenylmaleimide and methyl methacrylate are especially preferred in respect of a moldability.

[0019]The aromatic vinyl system monomer (b) of the monomeric mixture used in graft copolymer (I) is 50 to 80 weight % preferably 40 to 90weight %. The mobility of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking in which an aromatic vinyl system monomer (b) is obtained at less than 40 weight % is not enough, and if 90 weight % is exceeded, the shock resistance of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking obtained is not enough. A vinyl cyanide system monomer (c) is 20 to 50 weight % preferably ten to 60weight %. The shock resistance of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking which will be obtained if a vinyl cyanide system monomer (c) is less than 10 weight % is not enough, and if 60 weight % is exceeded, the mobility of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking obtained is not enough. Other copolymerizable vinyl system monomers (d) are 0 to 70 weight % preferably zero to 80weight %. If other copolymerizable vinyl system monomers (d) exceed 80 weight %, the shock resistance of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking obtained is not enough.

[0020]The rate of the gum polymer at the time of obtaining graft copolymer (I) (a) and a monomeric mixture needs to carry out the graft polymerization of the monomeric mixture 80 – the 20 weight sections under existence of the gum polymer (a) 20 – 80 weight sections. The shock resistance of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking in which a gum polymer (a) is obtained by less than 20 weight sections is not enough, and if 80 weight sections are exceeded, the mobility of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking obtained is not enough.

[0021]Graft copolymer (I) can be obtained by the publicly known polymerizing method. For example, it can obtain by the method of supplying continuously the solution of the radical generator which dissolved in the mixture and emulsifier of the monomer and the chain transfer agent to a polymerization vessel, and carrying out an emulsion polymerization under existence of latex of a gum polymer (a), etc.

[0022]Graft copolymer (I) may contain the copolymer which has not carried out a graft besides the material which took the structure which carried out the graft to the gum polymer (a). Although the graft rate of a graft copolymer (B) does not have restriction in particular, in order to obtain the resin composite where shock resistance and gloss are balanced and which is excellent, 30 to 120 weight % is preferred. Here, a graft rate is computed by a following formula. Although not restricted especially as the characteristic of the copolymer which has not carried out graft rate (%) = [amount of vinyl system copolymers >/<rubber content of graft copolymer> which carried out graft polymerization to < gum polymer] x100 graft, The range of 0.25 – 0.55 dl/g is especially used for the limiting viscosity [eta] (it measures at 30 **) of the methyl-ethyl-ketone extractives of graft copolymer (I) preferably in respect of shock resistance 0.2 to 0.6 dl/g.

[0023]Vinyl system copolymer (II) in the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking of this invention, Copolymerization of the monomeric mixture which consists of 40 to 90 weight % of aromatic vinyl system monomers (b), 10 to 60 weight % of vinyl cyanide system monomers (c), and 0 to 80 weight % of other copolymerizable vinyl system monomers (d) can be carried out, and it can be blended 50 to 90weight %. Here, the aromatic vinyl system monomer (b) in a monomeric mixture is 50 to 80 weight % preferably 40 to 90weight %. The mobility of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking in which an aromatic vinyl system monomer (b) is obtained at less than 40 weight % is not enough, and if 90 weight % is exceeded, the shock resistance of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking obtained is not enough. A vinyl cyanide system monomer (c) is 20 to 50 weight % preferably ten to 60weight %. The shock resistance of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking which will be obtained if a vinyl cyanide system monomer (c) is less than 10 weight % is not enough, and if 60 weight % is exceeded, the mobility of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking obtained is not enough. Other copolymerizable vinyl system monomers (d) are 0 to 70 weight % preferably zero to 80weight %. If other copolymerizable vinyl system monomers (d) exceed 80 weight %, the shock resistance of the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking obtained is not enough.

[0024]Although there is no restriction especially as a molecular weight of vinyl system copolymer

(II), It is preferably used from the resin composite of the shock resistance limiting viscosity [η] (an N,N-dimethylformamide solvent, 30 °C measurement) excelled [shock resistance] in the thing of the range of 0.4 – 0.8 dl/g especially 0.30 to 0.90 dl/g, and molding workability being obtained.

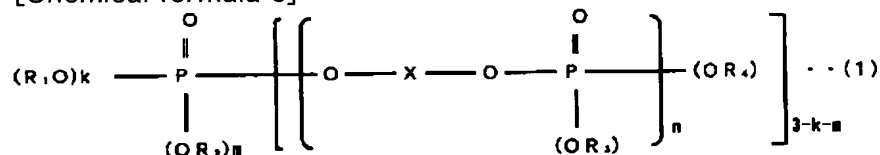
[0025]The manufacturing method in particular of vinyl system copolymer (II) does not have restriction, and can be manufactured by the usual publicly known methods, such as a mass polymerization method, a suspension polymerization method, an emulsion polymerization method, a solution polymerization method, a massive-suspension polymerization method, and a solution-mass polymerization method.

[0026]In the thermoplastics in the resin composite of this invention, the blending ratio of rubber-containing graft copolymer (I) and vinyl system copolymer (II) needs to be 10 to 50 weight % of rubber-containing graft copolymer (I)s, and 50 to 90 weight % of vinyl system copolymer (II)s. If rubber-containing graft copolymer (I) is less than 10 weight %, impact strength is not enough, and when 50 weight % is exceeded, laser marking nature is inferior. If vinyl system copolymer (II) is less than 50 weight %, chemical resistance is not enough, and when 90 weight % is exceeded, color tone stability is inferior.

[0027]Aromatic phosphate compound (III) expressed with a following general formula (1) is blended with the fire-resistant thermoplastic resin composition for laser marking of this invention.

[0028]

[Chemical formula 3]



Although n in an upper type (1) is 0 or a positive integer, from viewpoints of the mold staining property at the time of shaping, etc., the condensed type aromatic phosphate to which n is expressed with one or more integers is used preferably. The mixture of the compound of different n may be used as aromatic phosphate (III) expressed with the above-mentioned formula (1). k in the above-mentioned formula (1) and m are 0, 1, or 2, respectively. However, k+m is more than [0 or less / 2].

[0029]X are an allylene group of the carbon numbers 6-22 among a formula (1), and R1, R2, R3, and R4 mean substitution or an unsubstituted phenyl group by an alkyl group independently respectively.

[0030]As an allylene group, o-phenylene group, m-phenylene group, p-phenylene group, a biphenylene group, a phenyleneoxy phenylene group, etc. are illustrated, and m-phenylene group and p-phenylene group are used preferably especially.

[0031]Although R1, R2, R3, and R4 are substitution or an unsubstituted phenyl group in an alkyl group, it is preferred that at least one of R1, R2, R3, and R4 is a phenyl group of the alkyl-group substitution of the carbon numbers 1-6 -- further -- both R1 R2 R3 and R4 -- although -- it is preferred that it is a phenyl group of the alkyl-group substitution of the carbon numbers 1-6. It is preferred that R1, R2, R3, and R4 are the phenyl groups of alkyl-group 2 substitution of the carbon numbers 1-6, and the thing of 1-3 is further used preferably as a carbon number of an alkyl group.

[0032]Specifically 1,4-phenylene-tetrakis (2,6-dimethylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (3,5-dimethylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (2,6-diethylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (3,5-diethylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (2,6-dipropylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (3,5-dipropylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (2,6-dimethylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (3,5-dimethylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (2,6-diethylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (3,5-diethylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (2,6-dipropylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (3,5-dipropylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (2,6-dimethylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (3,5-dimethylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (2,6-diethylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (3,5-diethylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (2,6-dipropylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-*****- tetrakis

(3,5-dipropylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (2-methylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (3-methylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (4-methylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (5-methylphenyl) phosphoric ester, 1,4-phenylene-tetrakis (6-methylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (2-methylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (3-methylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (4-methylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (5-methylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (6-methylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (2-methylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (3-methylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (4-methylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (5-methylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (6-methylphenyl) phosphoric ester, **** is mentioned and especially 1,4-phenylene-tetrakis (2,6-dimethylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (2,6-dimethylphenyl) phosphoric ester, 4,4'-biphenylene tetrakis (2,6-dimethylphenyl) phosphoric ester, Since 1,4-phenylene-tetrakis (3-methylphenyl) phosphoric ester, 1,3-phenylene-tetrakis (3-methylphenyl) phosphoric ester, and 4,4'-biphenylene tetrakis (3-methylphenyl) phosphoric ester are excellent in rigidity and fire retardancy, it is desirable. [0033]The manufacturing method in particular of aromatic phosphate compound (III) does not have restriction, and for example, in a solvent, After making hydroquinone react to phosphorus oxychloride by the mole ratio of 2:1 substantially, hydroquinone bis(2, 6-dimethylphenyl) phosphate can be obtained by adding a proper quantity of 2,6-dimethylphenols and making them react.

[0034]Silicone resin (VI) used for this invention is the polyorganosiloxane resin-like polymer or copolymer which consists of siloxane units combined chemically.

[0035]Such a polyorganosiloxane resin-like polymer or a copolymer, Furthermore as a reactant functional group, to the inside of a molecule, or a molecular terminal, an epoxy group, Although the thing containing an acryloxy group, a methacryloxy-group, a vinyl group, a phenyl group, a N-beta-(N-vinyl benzyl amino) ethyl-gamma-amino alkyl hydrochloride group, and hydroxyl can be used, What contained the epoxy group, the acryloxy group, and the methacryloxy-group especially can be used preferably. Since the thing containing especially a methacryloxy-group is excellent in the dispersibility in the inside of thermoplastics and shows the high flameproofing effect, it can be used preferably.

[0036]The addition in the case of combining the above-mentioned silicone resin (VI) is 0.2 to 4 weight section to thermoplastics 100 weight section, and are 0.4 – the amount part of duplexs still more preferably 0.3 to 3 weight section preferably.

[0037]It becomes possible by blending the above-mentioned silicone resin with thermoplastics in small quantities in the range of this invention with an aromatic phosphate compound to give fire retardancy specifically.

[0038]Furthermore, the resin composite of shock resistance, mobility, and heat resistance of this invention improves, and is excellent in lightfastness, fire retardancy not only improves, but also after dry heat treatment, surface appearance does not change but thermal stability is excellent.

[0039]Carbon black (IV) excels [weight section / 0.001 to 0.1] in laser marking nature preferably 0.0001 to 0.5 weight section. Less than 0.0001 weight sections are not enough as color enhancement, and when 0.1 weight section is exceeded, it is inferior to clear nature.

[0040]Triiron tetroxide (V) excels [weight section / 0.01 to 1.5] in marking nature preferably 0.001 to 5 weight section. Less than 0.001 weight sections are not enough as color enhancement, and when five weight sections are exceeded, it is inferior to clear nature.

[0041]It is possible for triiron tetroxide (V) and carbon black (IV) to use either, and it is possible for them to use both together. If laser marking nature is insufficient and a triiron tetroxide exceeds five weight sections when triiron tetroxide (V) is less than 0.001 weight sections and carbon black is less than 0.0001 weight sections, Or if carbon black exceeds 0.5 weight sections, a whiteness degree and color definition will fall remarkably by foaming and carbonization.

[0042]As for the mean particle diameter in the inside of the mold goods of carbon black and a triiron tetroxide, it is preferred that it is 2 micrometers or less, and it is 0.1–1.5 micrometers more preferably. When 2 micrometers is exceeded, color enhancement is not enough and is inferior to clear nature.

[0043]The flame retardant resin composition for laser marking of this invention can blend colorant (VII) further.

[0044]it not being limited but accepting necessity in a publicly known thing especially with

colorant (VII), here -- arbitrary -- one sort -- or two or more sorts can be used, for example, organic system paints, inorganic system paints, and a color are mentioned. as organic system paints -- for example, azo pigment; aceto aceto aryl -- ide -- a system. A pyrazolone system, a 2,3-oxynaphthoyl aryl amide system, pulpy tool oxygen, What is chosen from the group which consists of metal salt of monoazo of thio pulpy tool oxygen, a 2,4,6-triamino 1,3-pyrimidine system, and a 3-cyano 4-methyl pyridone system or a disazo compound, and an azo compound, other organic system paints; a copper phthalocyanine, ultramarine, etc. can be used. As inorganic system paints, Prussian blue, copper chromate, sulfo copper chromate, titanium black, Ketchen black, red ocher, white titanium, etc. are mentioned. In order that these colorant may improve compatibility with resin, that by which the surface treatment was carried out with a silane coupling agent, a surface-active agent, lubricant, a silicon oxide, etc. is also contained.

[0045] Although the amount in particular of the above-mentioned colorant used is not limited, usual is one to 4 weight section still more preferably 0.5 to 5 weight section preferably 0.1 to 5 weight section to thermoplastics 100 weight section.

[0046] Furthermore, the flame retardant resin composition for laser marking of this invention if needed. Fire-resistant auxiliary agents, such as fluororesin and phenol system resin, glass fiber, carbon fiber, Fillers, such as a metal fiber, an aramid fiber, asbestos, a potassium titanate whisker, Huaras Tena Ito, a glass flake, a glass bead, talc, mica, clay, calcium carbonate, barium sulfate, titanium oxide, and an aluminum oxide, etc. can be blended.

[0047] In the range which furthermore does not spoil the purpose of this invention to the flame-retardant-resin resin composite for laser marking of this invention, a hindered phenol system, antioxidants, such as a phosphorus system and a sulfur system antioxidant, and a thermostabilizer and an ultraviolet ray absorbent (for example, resorcinol.) lubricant, such as salicylate, benzotriazol, and benzophenone, and mold lubricant (montanic acid and its salt.) The ester, its half ester, stearyl alcohol, Stera AMAIDO, an ethylene wax, etc. can add one or more sorts of usual additive agents, such as coloration inhibitor (phosphite, hypophosphite, etc.), a nucleating additive, a plasticizer, and a spray for preventing static electricity.

[0048] The flame retardant resin composition for laser marking of this invention is usually manufactured by a publicly known method. For example, rubber-containing graft copolymer (I), vinyl system copolymer (II), aromatic phosphate compound (III), carbon black (IV), and/or triiron tetroxide (V) -- and, Preliminary mixing of silicone resin (VI) and the other required additive agents is carried out if needed, or an extrusion machine etc. are supplied, without carrying out preliminary mixing, and it is prepared by carrying out melt kneading enough in a temperature requirement (150 ** - 350 **). In this case, for example, the single screw extruder provided with the "uni-melt" type screw, Since two axes, a triaxial extrusion machine, a kneader type kneading machine, etc. can be used and especially an aspect ratio is controlled, it is preferred to use it for a screw by making some kneading elements insertion or un-inserting.

[0049] The flame retardant resin composition for laser marking of this invention Laser marking nature, It can be fabricated and used not only for fire retardancy but for a mechanical characteristic, heat resistance, lightfastness, and the mold goods it excels also in molding workability further, extrusion molding, injection moulding, press forming, etc. are possible since melt molding is possible, and had a film, a pipe, a rod, and the arbitrary form to wish and a size. Furthermore taking advantage of fire retardancy, it can use for various uses, such as housing and those parts, such as an electric electronic component, autoparts, machine mechanism parts, OA equipment, and electrical household appliances and electrical equipment.

[0050] For example, various gear, various cases, a sensor, a LEP lamp, a connector, A socket, a resistor, a relay case, a switch, a coil bobbin, a capacitor, A variable condenser case, an optical pickup, a radiator, various tag blocks, a transformer, a plug, A printed wired board, a tuner, a speaker, a microphone, headphone, A size motor, a magnetic head base, a power module, housing, A semiconductor, a liquid crystal, a FDD carriage, a FDD chassis, a motor brush electrode holder, The electric electronic component represented by a parabolic antenna, computer associated part, etc.; A VTR part article, Television parts, an iron, a hair drier, rice cooker parts, microwave oven parts, Audio apparatus parts, such as an acoustic component and an audio laser disc (registered trademark) compact disk, The home represented by a lighting part, refrigerator parts, air-conditioner parts, typewriter parts, word processor parts, etc., The machine associated part, microscope which are represented by various bearings, such as a clerical work electric product part, office computer associated part, telephone associated part,

facsimile associated part, copying machine associated part, fixture for washing, oilless bearing, and stern bearing, and submerged bearing, a motor part article, a writer, the typewriter, etc. The optical instrument, precision instrument associated part which are represented by binoculars, a camera, clock, etc.; An AC-dynamo terminal, Various valves, such as an AC-dynamo connector, an I.C. regulator, and an exhaust air gas valve, A fuel relation, an exhaust system and suction system various pipes, an air intake nozzle snorkel, An intake manifold, a fuel pump, engine-cooling-water joint, Carburetor main body, a carburetor spacer, an exhaust gas sensor, A cooling water sensor, an oil temperature sensor, a brake pad wear sensor, A throttle position sensor, a crankshaft position sensor, An air flow meter, the thermostat base for air-conditioners, a heating warm air flow control valve, The brush electrode holder for radiator motors, a water pump impeller, Turbine ** yne, windshield-wiper-motor relation parts, DEYUSUTORIBYUTA, A starting switch, a starter relay, the wire harness for transmission, A window OSSHA nozzle, an air conditioning panel switch board, the coil for fuel relation electromagnetism valves, the connector for fuses, horn terminals, an electric equipment article electric insulating plate, a stepping motor rotor, a lamp socket, a lamp reflector, It is useful in a lamp housing, a brake piston, a solenoid bobbin, an engine oil filter, an ignition case, etc.

[0051]

[Working example] In order to explain this invention still more concretely, an working example and a comparative example are given and explained hereafter. Number of copies in an working example and % show weight section and weight %, respectively, and the unit "'''' means an inch (1 inch = 2.54 cm).

[0052] Reference example 1: The preparing method of a graft copolymer is shown below in preparation of a graft copolymer <I-1>. A graft rate is searched for by the following method. Acetone was added to the specified quantity (m) of the graft copolymer, and it flowed back for 4 hours. Insoluble matter was filtered for this solution after 8000-rpm (centrifugal force 10,000G (about $100 \times 10^3 \text{ m/s}^2$)) 30-minute centrifugal separation. Reduced pressure drying of this insoluble matter was carried out at 70 ** for 5 hours, and weight (n) was measured.

$$\text{a graft rate } \text{---} = \text{---} \{ \text{---} [\text{---} (\text{---} n \text{---}) - (\text{---} m \text{---}) \text{---} x \text{---} L \text{---}] \text{---} / \text{---} [\text{---} (\text{---} m \text{---}) \text{---} x \text{---} L \text{---}] \text{---} \} \text{---} x \text{---} 100 \text{---} L$$
means the rubber content of a graft copolymer here.

[0053] The emulsion polymerization of 40 copies of monomeric mixtures which consist of acrylonitrile 30% was added and carried out styrene 70% under the existence of 60 copies (solid content conversion) of polybutadiene latex (the diameter of an average rubber particle of 0.3 micrometer, 85% of a gel content). It solidified with sulfuric acid, it neutralized, washed, filtered and dried with caustic alkali of sodium, and the obtained graft copolymer prepared the powder-like graft copolymer <I-1>.

[0054] The graft rate of the obtained graft copolymer <I-1> was 36%. This graft copolymer <I-1> contains the copolymer of the non-graft nature which consists of 70% of styrene structural unit, and acrylonitrile 30% 18.1%. The limiting viscosity of N.N-dimethylformamide extractives was 0.48 dl/g.

[0055] Reference example 2: Preparation styrene 70% of vinyl system copolymers <II-1>, suspension polymerization of the monomeric mixture which consists of acrylonitrile 30% was carried out, and the vinyl system copolymer <II-1> was prepared. The limiting viscosity of N.N-dimethylformamide extractives of the obtained vinyl system copolymer <II-1> was 0.73.

[0056] Reference example 3: Aromatic phosphate compound (III)

PX200 made from Daihachi Chemical industry which is <III-1> 1,3-phenylene-tetrakis (2,6-dimethylphenyl) phosphoric ester was used.

<III-2> resorcinol bis(phenyl)phosphate oligomer (CR733S, product made from Daihachi Chemical industry) was used.

[0057] Reference example 4: Carbon black (IV)

Mitsubishi Chemical C.B.#850 was used as <IV-1> carbon black.

Mitsubishi Chemical C.B.#30 was used as <IV-2> carbon black.

[0058] Reference example 5: Triiron tetroxide (V)

The thing with a <V-1> mean particle diameter of 1 micrometer was used.

Reference example 6 silicone-resin (IV)

"DC4-7081" (made by Dow Corning Toray Silicone) was used as <VI-1> silicone resin.

[0059] Rubber-containing graft copolymer (I) and vinyl system copolymer (II) which were prepared by the working examples 1-20 and the one to comparative example 9 reference examples 1 and

2, Above mentioned aromatic phosphate compound (III), carbon black (IV), and/or triiron tetroxide (V), The polymer of the pellet type was manufactured by mixing silicone resin (VI) and other required additive agents with the compounding ratio shown in Table 1, using a 30 mmphi biaxial extrusion machine with a vent (the Ikegai Corp. make, PCM-30), and performing melt kneading and extrusion. Subsequently, with the injection molding machine (Sumitomo a heavy industrial machine shrine make, a pro mat 40/25), each specimen was fabricated for injection pressure by lower-limit pressure+1MPa, and physical properties were measured on the following conditions.

(1) Fire retardancy (UL94)

In accordance with the valuation basis provided in UL94, fire retardancy was evaluated about the specimen for fire-resistant evaluation of 1/8" thickness and 1/16" thickness (125-mm length x13-mm width) obtained by injection moulding. A fire-resistant level falls in order of V-0>V-1>V-2>HB.

(2) 1/2" Izod impact strength : it measured according to ASTM D256-56A, and shock resistance was evaluated.

(3) Load deflection temperature : load deflection temperature was measured according to ASTM D648 (load: 1.82MPa), and heat resistance was evaluated.

[0060](4) a laser marking nature measuring sample -- Nd: -- the YAG laser estimated by performing marking on the wavelength of 1064 nm.

Whiteness degree: The whiteness degree index WI was measured for the whiteness degree of the laser marking portion using the color computer by Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd. (KARAKOMU system), O was evaluated for the thing exceeding the WI value 60, and ** and less than 40 were evaluated for 40-60 as x.

Color definition: The portion which carried out marking with laser was judged by viewing, marking of the thin line was carried out clearly, (O) and a little good thing were made into (**), and the contrast of a base color and a marking character color made the poor thing (x) for the good thing.

[0061](5) Create a film sample (average thickness of 50 micrometers) from carbon black (IV) in mold goods, and the mean-particle-diameter Plastic solid of triiron tetroxide (V), cutting with edged tools, such as a razor, or heating a Plastic solid at 250 **, and putting a pressure with a press-forming machine. From the photograph of carbon black according the film sample to an optical microscope ("VH-Z450" by KEYENCE CORP. magnification: 1000 times), and a triiron tetroxide, the longest diameter of carbon black and a triiron tetroxide was measured directly, and it was considered as particle diameter. In order to process measurement statistically, it measured 1000 or more particles and asked for them by the arithmetic average.

[0062]The measurement result of the presentation of each sample and fire retardancy, shock resistance, heat resistance, and laser marking nature is summarized in Table 1 and 2, and is shown.

[0063]The inside of Table 1 and 2 and the comparative example 7 are comparative examples about the mold goods of Claim 7.

[0064]

[Table 1]

表 1

		グラフト共重合体 (I)		ビニル系共重合体 (II)		芳香族フォスフェート化合物 (III)		シリコーン樹脂 (VI)		カーボンブラック (IV)		四酸化三鉄 (V)	
		名 称	%	名 称	%	名 称	%	名 称	%	名 称	%	名 称	%
真 鹿 例	1	I-1	24	II-1	76	III-1	10	—	—	IV-1	0.05	—	—
	2	I-1	24	II-1	76	III-1	10	—	—	—	—	V-1	0.5
	3	I-1	24	II-1	76	III-1	10	—	—	IV-1	0.025	V-1	0.25
	4	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 3	—	—	IV-1	0.05	—	—
	5	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 3	—	—	—	—	V-1	0.5
	6	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.05	—	—
	7	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	8	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.025	V-1	0.25
	9	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	IV-1	0.05	—	—
	10	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	—	—	V-1	0.5
	11	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	IV-1	0.025	V-1	0.25
	12	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.05	—	—
	13	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	14	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.025	V-1	0.25
	15	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	IV-1	0.05	—	—
	16	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	—	—	V-1	0.5
	17	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	IV-1	0.025	V-1	0.25
	18	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 2	VI-1	0.5	IV-1	0.05	—	—
	19	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 2	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	20	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 2	VI-1	0.5	IV-1	0.025	V-1	0.25
比 較 例	1	I-1	99	II-1	1	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	2	I-1	5	II-1	95	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	3	I-1	24	II-1	76	III-1	0.5	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	4	I-1	24	II-1	76	III-1	40	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	5	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.00005	—	—
	6	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.8	—	—
	7*	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-2	0.05	—	—
	8	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.0005
	9	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	7

[0065]

[Table 2]

表 2

		物 性		難 燃 性	カーボンブラ ック (V) お よび/または 四酸化三鉄 (VI) の成形 品中の粒子径 (μm)	レーザー マーキング性		
		7470衝撃 強さ (J/m、ノブ付)	耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)			燃焼性 ランク	白 色 度	鮮 明 性
実 施 例	1	110	76	V-2	1.2	○	○	
	2	102	76	V-2	1.5	○	○	
	3	104	76	V-2	0.5	○	○	
	4	110	75	V-2	0.7	○	○	
	5	107	75	V-2	0.5	○	○	
	6	98	79	V-2	1.5	○	○	
	7	92	79	V-2	1.1	○	○	
	8	102	78	V-2	1.2	○	○	
	9	103	81	V-2	0.8	○	○	
	10	106	81	V-2	0.9	○	○	
	11	106	76	V-2	0.7	○	○	
	12	105	75	V-2	0.9	○	○	
	13	105	77	V-2	1.2	○	○	
	14	106	78	V-2	1.5	○	○	
	15	97	78	V-2	1.2	○	○	
	16	97	81	V-2	1.0	○	○	
	17	101	83	V-2	1.1	○	○	
	18	105	82	V-2	1.1	○	○	
	19	107	82	V-2	0.9	○	○	
	20	106	83	V-2	1.1	○	○	
比 較 例	1	180	70	HB	0.9	○	○	
	2	30	87	V-2	0.9	○	○	
	3	102	78	HB	0.5	○	○	
	4	107	69	V-2	1.2	○	○	
	5	90	78	V-2	0.1	○	×	
	6	105	80	V-2	4.2	×	○	
	7*	95	78	V-2	3.2	○	×	
	8	106	84	V-2	0.05	○	×	
	9	106	81	V-2	2.8	×	○	

[0066]

[Effect of the Invention] The resin composite of this invention can demonstrate the outstanding laser marking nature, fire retardancy, shock resistance, heat resistance, mobility, and thermal stability, without spoiling the original outstanding mechanical property of thermoplastics.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212368

(P2002-212368A)

(43) 公開日 平成14年 7 月31日 (2002. 7. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 25/12		C 0 8 L 25/12	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		C 0 8 J 5/00	C E T 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E T	C 0 8 K 3/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		3/22	
3/22		5/521	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-13355(P2001-13355)

(22) 出願日 平成13年 1 月22日 (2001. 1. 22)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 三井 聡

千葉県市原市千種海岸 2 番 1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 田中 秀典

千葉県市原市千種海岸 2 番 1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 北野 幸三

千葉県市原市千種海岸 2 番 1 東レ株式会
社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザーマーキング用難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品

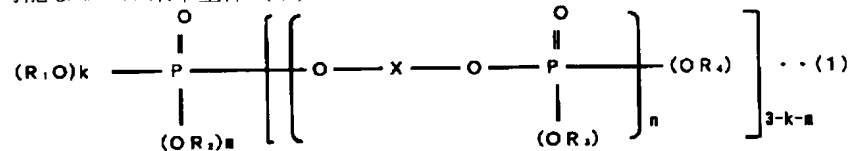
(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂本来の優れた機械的特性を損なうことなく、優れたレーザーマーキング性、難燃性、耐衝撃性、耐熱性、流動性、熱安定性を発揮し得る熱可塑性樹脂組成物、成形品を提供する。

【解決手段】 ゴム質重合体の存在下に芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体及びその他ビニル系単量体からなる単量体混合物をグラフト共重合してなるグラフト共重合体 10～50 重量%と、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体及びその他ビニル系単量体からなる単量体混合物を共重合してなるビニル系共重合体 50～90 重量%とからなる熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、特定の芳香族ホスフェート化合物 1～30 重量部およびカーボンブラック 0.0001～0.5 重量部及び／又は四酸化三鉄 0.001～5 重量部を配合してなるレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム質重合体（a）20～80重量部の存在下に 芳香族ビニル系単量体（b）40～90重量%、シアン化ビニル系単量体（c）10～60重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体（d）0～80重量%からなる単量体混合物80～20重量部をグラフト共重合してなるグラフト重合体（I）10～50重量%、芳香族ビニル系単量体（b）40～90重量%、シアン化ビニル系単量体（c）10～60重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体（d）0～80重量%



（式中、Xは炭素数6～22のアリーレン基、R1，R2，R3，R4は各々独立して、アルキル基で置換または非置換のフェニル基である。また、nは0又は正の整数、k，mはそれぞれ0，1又は2である。但し、k+mが0以上2以下である。）

【請求項2】 熱可塑性樹脂100重量部に対してシリコン樹脂（VI）0.2～4重量部をさらに配合してなる請求項1記載のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 芳香族ホスフェート化合物（III）を表す一般式（1）において、R1，R2，R3，R4のうち少なくとも1つが、炭素数1～6のアルキル基置換のフェニル基である請求項1又は2記載のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 芳香族ホスフェート化合物（III）を表す一般式（1）において、R1，R2，R3，R4が炭素数1～6のアルキル基二置換のフェニル基である請求項1又は2記載のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂100重量部に対して、着色剤（VII）0.1～5重量部をさらに配合してなる請求項1～4のいずれかに記載のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物からなるレーザーマーキング用難燃性樹脂成形品。

【請求項7】 成形品中に観察されるカーボンブラック（IV）および／または四酸化三鉄（V）の粒子の平均粒子径が2μm以下である請求項6記載のレーザーマーキング用難燃性樹脂成形品。

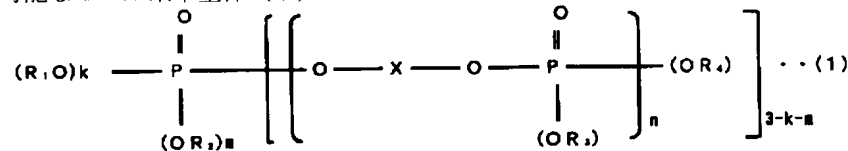
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱可塑性樹脂本来の優れた機械的特性を損なうことなくレーザーマーキング性、難燃性、耐衝撃性、耐熱性、流動性、耐光性に優れ

* 0重量%からなる単量体混合物を共重合してなるビニル系共重合体（II）50～90重量%、からなる熱可塑性樹脂100重量部に対して、下記一般式（1）で表される芳香族ホスフェート化合物（III）1～30重量部およびカーボンブラック（IV）0.0001～0.5重量部および／または四酸化三鉄（V）0.001～5重量部を配合してなるレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物。

【化1】



た熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）は、成形性、耐衝撃性のバランスに優れ、OA機器や家電製品向けの用途に幅広く利用されている。このような成形品は文字等による表示がされることが多く、従来はシルク印刷やタンポ印刷等のインキなどを用いた印刷またはシールによる表示が行われてきた。

【0003】 ところが、近年になって、レーザー光線によるマーキング手法が簡便かつ効率的に行えるため、注目を集めている。これはレーザー光線の照射時に樹脂が発泡・分解または樹脂表面が炭化することにより、マーキングが可能となる技術である。

【0004】 これらの技術的方法として、カーボンブラックまたはグラファイトを材料にブレンドする方法（特開昭57-116620号公報）、（メタ）アクリル酸エステル系単量体とビニル系単量体からなる共重合体をゴム含有スチレン系樹脂にブレンドする方法（特開平8-112968号公報）およびゴム含有スチレン系樹脂に他の熱可塑性樹脂をブレンドする方法（特開平9-100390号公報）などが提案されている。

【0005】 しかしながら、プラスチックの大半は本来的に易燃性であるので、安全性の問題から難燃化を目指して種々の技術が案出されてきた。そして、一般的には、難燃化効率の高い臭素化合物などのハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンを樹脂に配合して難燃化する方法が採用されている。しかしながら、この方法は燃焼の際の発煙量が多い等の問題点を有している。

【0006】 そこで、近年これらのハロゲン系難燃剤の欠点を克服するためにハロゲンを全く含まない難燃性樹脂が強く望まれるようになってきた。塩素および臭素系難燃剤を使わずにレーザーマーキング用熱可塑性樹脂を難燃化する方法としては、ゴム強化熱可塑性樹脂に燐系難燃剤および黒色酸化鉄を配合する方法（特開平8-2

44351号公報)などが提案されている。

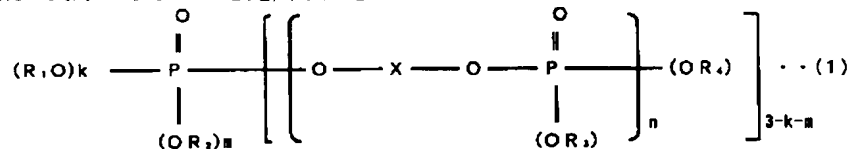
【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平8-244351号公報記載の組成物としても十分な難燃性は得られ難く、さらに、(メタ)アクリル酸エステル系単量体とビニル系単量体からなる共重合体を用いると耐衝撃性が低下する問題や、他の熱可塑性樹脂を添加しても鮮明度が十分でないなどの問題もあった。

【0008】本発明はかかる問題点を解決し、熱可塑性樹脂に高度なレーザーマーキング性および難燃性を付与すると同時に、耐衝撃性、耐熱性に優れる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に特定の磷系化合物を、好ましくはさらにシリコン系化合物をも併用し、カーボンブラックおよび／または四酸化三鉄の特定量を配合することによって、優れた機械特性を損なうことなく、特異的にレーザーマーキング性および難燃性が付与され、かつ耐衝撃性、流動性が向上し、耐光性、乾熱処理後の表面外観が良好であることを見出したもの*



(式中、Xは炭素数6~22のアリーレン基、R1, R2, R3, R4は各々独立して、アルキル基で置換または非置換のフェニル基である。また、nは0又は正の整数、k, mはそれぞれ0, 1又は2である。但し、k+mが0以上2以下である。)

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の樹脂組成物について具体的に説明する。

【0013】本発明におけるグラフト共重合体(I)は、ゴム質重合体(a)20~80重量部存在下に芳香族ビニル系単量体(b)40~90重量%、シアン化ビニル系単量体(c)10~60重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)0~80重量%からなる単量体混合物80~20重量部をグラフト共重合してなるグラフト共重合体である。ここでいうグラフト共重合体(I)には、通常、ゴム質重合体にグラフト共重合した構造をとった材料とともに、グラフトしていない共重合体も含有されている。

【0014】上記ゴム質重合体(a)としては、ガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、ジエン系ゴムが好ましく用いられる。具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などのジ

*である。

【0010】すなわち本発明のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物は、ゴム質重合体(a)20~80重量部の存在下に芳香族ビニル系単量体(b)40~90重量%、シアン化ビニル系単量体(c)10~60重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)0~80重量%からなる単量体混合物80~20重量部をグラフト共重合してなるグラフト共重合体(I)10~50重量%、芳香族ビニル系単量体(b)40~90重量%、シアン化ビニル系単量体(c)10~60重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)0~80重量%からなる単量体混合物を共重合してなるビニル系共重合体(II)50~90重量%、からなる熱可塑性樹脂100重量部に対して、下記一般式(1)で表される芳香族ホスフェート化合物(III)1~30重量部およびカーボンブラック(IV)0.0001~0.5重量部および／または四酸化三鉄(V)0.001~5重量部を配合してなるものである。

【0011】

【化2】

エン系ゴム、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴム、ポリイソプレン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体などが挙げられる。なかでもポリブタジエンまたはブタジエン共重合体が好ましい。

【0015】ゴム質重合体(a)のゴム粒子径は特に制限されないが、ゴム粒子の平均粒子径が0.10~0.60μm、特に0.15~0.50μmのものが耐衝撃性の点で好ましい。

【0016】グラフト共重合体(I)およびビニル系共重合体(II)に用いる芳香族ビニル系単量体(b)としてはスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、o-エチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。

【0017】グラフト共重合体(I)およびビニル系共重合体(II)に用いるシアン化ビニル系単量体(c)としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが耐衝撃性の点で好ましい。

【0018】グラフト共重合体(I)およびビニル系共重合体(II)に用いるその他の共重合可能なビニル系単量体(d)としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イタコン酸などのα, β-不飽和カ

ルボン酸およびその無水物、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル、およびアクリルアミドなどが使用でき、中でもN-フェニルマレイミド、メタクリル酸メチルが成形性の点で好ましい。

【0019】グラフト共重合体(I)において用いる単量体混合物は、芳香族ビニル系単量体(b)は40~90重量%、好ましくは50~80重量%である。芳香族ビニル系単量体(b)が40重量%未満では、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の流動性が十分でなく90重量%を越えると、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分ではない。また、シアン化ビニル系単量体(c)は10~60重量%、好ましくは20~50重量%である。シアン化ビニル系単量体(c)が10重量%未満だと、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分でなく、60重量%を越えると、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の流動性が十分でない。また、その他の共重合可能なビニル系単量体(d)は0~80重量%好ましくは0~70重量%である。その他の共重合可能なビニル系単量体(d)が80重量%を越えると、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分でない。

【0020】グラフト共重合体(I)を得る際のゴム質重合体(a)と単量体混合物との割合は、ゴム質重合体(a)20~80重量部の存在下に、単量体混合物80~20重量部をグラフト重合する必要がある。ゴム質重合体(a)が20重量部未満では、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分でなく、80重量部を越えると、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の流動性が十分でない。

【0021】グラフト共重合体(I)は公知の重合法で得ることができる。例えばゴム質重合体(a)のラテックスの存在下に単量体および連鎖移動剤の混合物と乳化剤に溶解したラジカル発生剤の溶液を連続的に重合容器に供給して乳化重合する方法などによって得ることができる。

【0022】グラフト共重合体(I)は、ゴム質重合体(a)にグラフトした構造をとった材料の他に、グラフトしていない共重合体を含有してもよい。グラフト共重合体(B)のグラフト率は特に制限はないが、耐衝撃性および光沢が均衡して優れる樹脂組成物を得るために30~120重量%が好ましい。ここで、グラフト率は次式により算出される。

グラフト率(%) = $\frac{[\text{ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系共重合体量}]}{[\text{グラフト共重合体のゴム含有量}]} \times 100$

グラフトしていない共重合体の特性としては特に制限さ

れないが、グラフト共重合体(I)のメチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃で測定)が、0.2~0.6dl/g、特に0.25~0.55dl/gの範囲が、耐衝撃性の点で、好ましく用いられる。

【0023】本発明のレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物におけるビニル系共重合体(II)は、芳香族ビニル系単量体(b)40~90重量%、シアン化ビニル系単量体(c)10~60重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)0~80重量%からなる単量体混合物を共重合してなり、50~90重量%配合することができる。ここで、単量体混合物中の芳香族ビニル系単量体(b)は、40~90重量%、好ましくは50~80重量%である。芳香族ビニル系単量体(b)が40重量%未満では、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の流動性が十分でなく90重量%を越えると、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分ではない。また、シアン化ビニル系単量体(c)は10~60重量%、好ましくは20~50重量%である。シアン化ビニル系単量体(c)が10重量%未満だと、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分でなく、60重量%を越えると、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の流動性が十分でない。また、その他の共重合可能なビニル系単量体(d)は0~80重量%好ましくは0~70重量%である。その他の共重合可能なビニル系単量体(d)が80重量%を越えると、得られるレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分でない。

【0024】また、ビニル系共重合体(II)の分子量としては特に制限がないが、極限粘度 $[\eta]$ (N,N-ジメチルホルムアミド溶媒、30℃測定)が0.30~0.90dl/g、特に0.4~0.8dl/gの範囲のものが、優れた耐衝撃性、成形加工性の樹脂組成物が得られることから好ましく用いられる。

【0025】ビニル系共重合体(II)の製造法は特に制限がなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法、塊状-懸濁重合法、溶液-塊状重合法など通常の公知の方法で製造することができる。

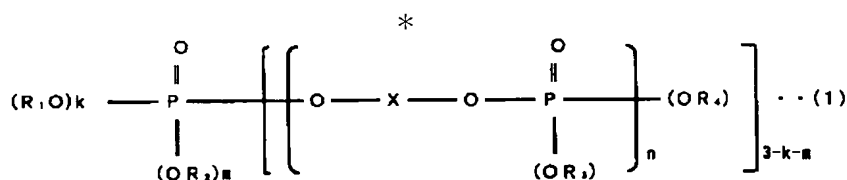
【0026】本発明の樹脂組成物中における熱可塑性樹脂において、ゴム含有グラフト共重合体(I)とビニル系共重合体(II)との配合割合は、ゴム含有グラフト共重合体(I)10~50重量%、ビニル系共重合体(II)50~90重量%であることが必要である。ゴム含有グラフト共重合体(I)が10重量%未満だと衝撃強度が十分ではなく、50重量%を越えるとレーザーマーキング性が劣る。ビニル系共重合体(II)が50重量%未満だと耐薬品性が十分ではなく、90重量%を越えると色調安定性が劣る。

【0027】本発明のレーザーマーキング用難燃性熱可塑性樹脂組成物には、下記一般式(1)で表わされる芳

芳香族ホスフェート化合物 (III) が配合される。

【0028】

* 【化3】



上式 (1) 中の n は 0 又は正の整数であるが、成形時の金型汚染性などの観点からは、 n が 1 以上の整数で表される縮合型芳香族ホスフェートが好ましく用いられる。さらに、上記式 (1) で表される芳香族ホスフェート (III) としては異なる n の化合物の混合物を用いてもよい。上記式 (1) 中の k 、 m は、それぞれ 0、1 又は 2 である。但し、 $k+m$ が 0 以上 2 以下である。

【0029】式 (1) 中、 X は炭素数 6~22 のアリーレン基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は各々独立して、アルキル基で置換または非置換のフェニル基を意味する。

【0030】アリーレン基としては、 o -フェニレン基、 m -フェニレン基、 p -フェニレン基、ビフェニレン基、フェニレンオキシフェニレン基などが例示され、なかでも m -フェニレン基、 p -フェニレン基が好ましく用いられる。

【0031】また、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はアルキル基で置換または非置換のフェニル基であるが、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち少なくとも 1 つが炭素数 1~6 のアルキル基置換のフェニル基であることが好ましく、さらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のいずれもが炭素数 1~6 のアルキル基置換のフェニル基であることが好ましい。またさらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 が炭素数 1~6 のアルキル基二置換のフェニル基であることが好ましく、さらに、アルキル基の炭素数としては 1~3 のものが好ましく用いられる。

【0032】具体的には、1, 4-フェニレン-テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (2, 6-ジエチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (3, 5-ジエチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (2, 6-ジプロピルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (3, 5-ジプロピルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (2, 6-ジエチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (3, 5-ジエチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (2, 6-ジプロピルフェニル) リン酸エステル、

1, 3-フェニレン-テトラキス (3, 5-ジプロピルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (2, 6-ジエチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (3, 5-ジエチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (2, 6-ジプロピルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (3, 5-ジプロピルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (2-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (3-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (4-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (5-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (6-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (2-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (3-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (4-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (5-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (6-メチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (2-メチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (3-メチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (4-メチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (5-メチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (6-メチルフェニル) リン酸エステル、などが挙げられ、特に 1, 4-フェニレン-テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (2, 6-ジメチルフェニル) リン酸エステル、1, 4-フェニレン-テトラキス (3-メチルフェニル) リン酸エステル、1, 3-フェニレン-テトラキス (3-メチルフェニル) リン酸エステル、4, 4'-ビフェニレン-テトラキス (3-メチルフェニル) リン酸エステルが剛性、難燃性に優れるので好ましい。

【0033】芳香族ホスフェート化合物 (III) の製造

法は特に制限がなく、例えば溶媒中で、オキシ塩化リンとハイドロキノンを実質的に2:1のモル比で反応させた後、2,6-ジメチルフェノールを適量加えて反応させることによりハイドロキノン-ビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェートを得ることができる。

【0034】本発明に使用されるシリコン樹脂(VI)とは、化学的に結合されたシロキサン単位からなるポリオルガノシロキサン樹脂状重合体または共重合体である。

【0035】また、このようなポリオルガノシロキサン樹脂状重合体または共重合体は、さらに分子中あるいは分子末端に反応性の官能基として、エポキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、ビニル基、フェニル基、N-β-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノアルキルヒドロクロリド基、ヒドロキシル基を含有したものを使用することができるが、なかでもエポキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基を含有したものを好ましく使用することができる。特にメタクリロキシ基を含有したものが、熱可塑性樹脂中での分散性に優れ、高い難燃化効果を示すため、好ましく使用することができる。

【0036】上記シリコン樹脂(VI)を配合させる場合の添加量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.2~4重量部であり、好ましくは0.3~3重量部、さらに好ましくは0.4~2重量部である。

【0037】上記のシリコン樹脂を芳香族ホスフェート化合物とともに、熱可塑性樹脂に本発明の範囲で少量配合することにより、特異的に難燃性を付与することが可能となる。

【0038】さらに本発明の樹脂組成物は、難燃性が向上するだけでなく、耐衝撃性、流動性、耐熱性も向上し、かつ耐光性に優れ、乾熱処理後でも表面外観が変化せず熱安定性も優れるものである。

【0039】カーボンブラック(IV)は0.0001~0.5重量部、好ましくは0.001~0.1重量部がレーザーマーキング性に優れる。0.0001重量部未満では発色性が十分ではなく、0.1重量部を越えると、鮮明性に劣る。

【0040】四酸化三鉄(V)は0.001~5重量部、好ましくは0.01~1.5重量部がマーキング性に優れる。0.001重量部未満では発色性が十分ではなく、5重量部を越えると、鮮明性に劣る。

【0041】また、四酸化三鉄(V)とカーボンブラック(IV)とはどちらか一方を使用することでもよいし、また、両者を併用することでもよい。四酸化三鉄(V)が0.001重量部未満、カーボンブラックが0.0001重量部未満の場合はレーザーマーキング性が不十分であり、四酸化三鉄が5重量部を越えると、またはカーボンブラックが0.5重量部を越えると発泡と炭化により白色度、鮮明度が著しく低下する。

【0042】カーボンブラックおよび四酸化三鉄の成形品中での平均粒子径は2μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.1~1.5μmである。2μmを越えると発色性が十分ではなく、鮮明性に劣る。

【0043】また本発明のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物は、さらに着色剤(VII)を配合することができる。

【0044】ここで着色剤(VII)とは、特に限定されず、公知のものを必要に応じて任意に1種あるいは2種以上使用でき、例えば、有機系顔料、無機系顔料、および染料が挙げられる。有機系顔料として、例えばアゾ顔料；アセトアセトアリールイド系、ピラゾロン系、2,3-オキシナフトイルアリールアミド系、パルピツール酸素、チオパルピツール酸素、2,4,6-トリアミノ-1,3-ピリミジン系、3-シアノ-4-メチルピリドン系のモノアゾまたはジスアゾ化合物ならびにアゾ化合物の金属塩からなる群から選択されるもの、その他有機系顔料；銅フタロシアニン、群青などが使用できる。無機系顔料としては、ブルシアンブルー、クロム酸銅、スルホクロム酸銅、チタンブラック、ケッチェンブラック、ベンガラ、白色チタンなどが挙げられる。これらの着色剤は樹脂との相容性を改善するためにシランカップリング剤、界面活性剤、滑剤、酸化ケイ素などで表面処理されたものも含まれる。

【0045】上記着色剤の使用量は特に限定されないが、熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常は0.1~5重量部、好ましくは0.5~5重量部、さらに好ましくは1~4重量部である。

【0046】さらに本発明のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物は必要に応じて、フッ素系樹脂、フェノール系樹脂などの難燃助剤、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレイ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどの充填材などを配合することができる。

【0047】さらに本発明のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物に対して本発明の目的を損なわない範囲でヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤や熱安定剤、紫外線吸収剤(例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど)、滑剤および離型剤(モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアアミドおよびエチレンワックスなど)、着色防止剤(亜リン酸塩、次亜リン酸塩など)、核剤、可塑剤、帯電防止剤などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

【0048】また本発明のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、ゴム含有グラフト共重合体(I)、ビニル系共重合体(I

1) 、芳香族ホスフェート化合物 (III) 、カーボンブラック (IV) 及び／または四酸化三鉄 (V) および、必要に応じシリコン樹脂 (VI) 、その他の必要な添加剤を、予備混合してまたは予備混合せずに押出機などに供給して、150℃～350℃の温度範囲において十分熔融混練することにより調製される。この場合例えば“ユニメルト”タイプのスクリュウを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機およびニーダタイプの混練機などを用いることができ、特にアスペクト比をコントロールすることから、スクリュウにニーディングエレメントを数個挿入あるいは未挿入にすることにより使用することが好ましい。

【0049】本発明のレーザーマーキング用難燃性樹脂組成物はレーザーマーキング性、難燃性だけでなく、機械特性、耐熱性、耐光性、さらに成形加工性にも優れ、熔融成形可能であるため押出成形、射出成形、プレス成形などが可能であり、フィルム、管、ロッドや希望する任意の形状と大きさを持った成形品に成形し使用することができる。さらに難燃性を活かして電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類など種々の用途に用いることができる。

【0050】例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディ、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサ

一、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビュター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどに有用である。

【0051】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下、実施例および比較例を挙げて説明する。なお、実施例中の部数および%はそれぞれ重量部および重量%を示し、単位「」はインチ（1インチ=2.54cm）を意味する。

【0052】参考例1：グラフト共重合体<I-1>の調製

以下にグラフト共重合体の調製方法を示す。なおグラフト率は次の方法で求めたものである。グラフト共重合体の所定量(m)にアセトンを加え4時間還流した。この溶液を8000rpm（遠心力10,000G（約 $100 \times 10^3 \text{ m/s}^2$ ））30分遠心分離後、不溶分を濾過した。この不溶分を70℃で5時間減圧乾燥し、重量

(n)を測定した。

$$\text{グラフト率} = \{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100$$

ここでLはグラフト共重合体のゴム含有率を意味する。

【0053】ポリブタジエンラテックス（平均ゴム粒子径0.3μm、ゲル含率85%）60部（固形分換算）の存在下でスチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物40部を加えて乳化重合した。得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体<I-1>を調製した。

【0054】得られたグラフト共重合体<I-1>はグラフト率が36%であった。このグラフト共重合体<I-1>は、スチレン構造単位70%およびアクリロニトリル30%からなる非グラフト性の共重合体を18.1%含有するものであった。またN、N-ジメチルホルムアミド可溶分の極限粘度が0.48dl/gであった。

【0055】参考例2：ビニル系共重合体<II-1>の調製

スチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物を懸濁重合してビニル系共重合体<II-1>を

調製した。得られたビニル系共重合体<II-1>はN、N-ジメチルホルムアミド可溶分の極限粘度が0.73であった。

【0056】参考例3：芳香族ホスフェート化合物（II1）

<II-1>1, 3-フェニレン-テトラキス（2, 6-ジメチルフェニル）リン酸エステルである大八化学工業（株）製PX200を使用した。

<II-2>レゾルシノール-ビス（フェニル）ホスフェートオリゴマー（CR733S、大八化学工業（株）製）を使用した。

【0057】参考例4：カーボンブラック（IV）

<IV-1>カーボンブラックとして三菱化学（株）製C.B.#850を使用した。

<IV-2>カーボンブラックとして三菱化学（株）製C.B.#30を使用した。

【0058】参考例5：四酸化三鉄（V）

<V-1>平均粒子径1μmのものをを使用した。

参考例6 シリコン樹脂（VI）

<VI-1>シリコン樹脂として“DC4-7081”（東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）を使用した。

【0059】実施例1～20、比較例1～9

参考例1、2で調製したゴム含有グラフト共重合体

（I）、ビニル系共重合体（II）と、前記した芳香族ホスフェート化合物（III）、カーボンブラック（IV）及び／または四酸化三鉄（V）、シリコン樹脂（VI）、およびその他の必要な添加剤を表1に示した配合比で混合し、ベント付き30mmφ2軸押出機（池貝鉄工社製、PCM-30）を使用し、熔融混練、押出しを行うことによって、ペレット状のポリマを製造した。次いで射出成形機（住友重機社製、プロマツ40/25）により、射出圧を下限圧+1MPaでそれぞれの試験片を成形し、次の条件で物性を測定した。

（1）難燃性（UL94）

射出成形により得た1/8”厚みおよび1/16”厚みの難燃性評価用試験片（125mm長さ×13mm幅）についてUL94に定められている評価基準に従い難燃

性を評価した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。

（2）1/2”アイゾット衝撃強さ：ASTM D256-56Aに従って測定して耐衝撃性を評価した。

（3）荷重たわみ温度：ASTM D648（荷重：1.82MPa）に従って荷重たわみ温度を測定して耐熱性を評価した。

【0060】（4）レーザーマーキング性

測定サンプルをNd：YAGレーザーにより、波長1064nmでマーキングを行い評価した。

白色度：レーザーマーキング部分の白色度を、大日精化工業社製カラーコンピューター（カラコムシステム）を用いて、白色度指数WIを測定し、WI値60を超えるものを○、40～60を△、40未満を×として評価した。

鮮明度：レーザーによりマーキングした部分を目視により判定し、細い線がはっきりとマーキングされ、ベース色とマーキング文字色のコントラストが良好なものを（○）、やや良好なものを（△）、不良なものを（×）とした。

【0061】（5）成形品中のカーボンブラック（I）、四酸化三鉄（V）の平均粒子径

成形体より剃刀等の刃物により切削、または成形体を250℃に加熱しプレス成形機により圧力をかけて、薄膜試料（平均厚み50μm）を作成する。その薄膜試料を光学顕微鏡（キーエンス社製“VH-Z450”倍率：1000倍）によるカーボンブラック、四酸化三鉄の写真から、カーボンブラック、四酸化三鉄の最長径を直接測定し、粒子径とした。測定は統計的に処理するため、1000個以上の粒子を計測し、算術平均により求めた。

【0062】各サンプルの組成、及び難燃性、耐衝撃性、耐熱性、レーザーマーキング性の測定結果を表1および表2にまとめて示す。

【0063】なお、表1及び表2中、比較例7は請求項7の成形品に関する比較例である。

【0064】

【表1】

		グラフト共重合体 (I)		ビニル系共重合体 (II)		芳香族フォスフェート化合物 (III)		シリコーン樹脂 (VI)		カーボンブラック (IV)		四酸化三鉄 (V)	
		名称	%	名称	%	名称	%	名称	%	名称	%	名称	%
実 施 例	1	I-1	24	II-1	76	III-1	10	—	—	IV-1	0.05	—	—
	2	I-1	24	II-1	76	III-1	10	—	—	—	—	V-1	0.5
	3	I-1	24	II-1	76	III-1	10	—	—	IV-1	0.025	V-1	0.25
	4	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 3	—	—	IV-1	0.05	—	—
	5	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 3	—	—	—	—	V-1	0.5
	6	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.05	—	—
	7	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	8	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.025	V-1	0.25
	9	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	IV-1	0.05	—	—
	10	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	—	—	V-1	0.5
	11	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	IV-1	0.025	V-1	0.25
	12	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.05	—	—
	13	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	14	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.025	V-1	0.25
	15	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	IV-1	0.05	—	—
	16	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	—	—	V-1	0.5
	17	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	1.0	IV-1	0.025	V-1	0.25
	18	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 2	VI-1	0.5	IV-1	0.05	—	—
	19	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 2	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	20	I-1	24	II-1	76	III-1 III-2	8 2	VI-1	0.5	IV-1	0.025	V-1	0.25
比 較 例	1	I-1	99	II-1	1	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	2	I-1	5	II-1	95	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	3	I-1	24	II-1	76	III-1	0.5	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	4	I-1	24	II-1	76	III-1	40	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.5
	5	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.0005	—	—
	6	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-1	0.8	—	—
	7*	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	IV-2	0.05	—	—
	8	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	0.0005
	9	I-1	24	II-1	76	III-1	10	VI-1	0.5	—	—	V-1	7

【0065】

【表2】

		物 性		難 燃 性	カーボンブラ ック(V) おは よび/または 四酸化三鉄 (VI) の成形 品中の粒子径 (μ m)	レーザー マーキング性		
		7497熱重 減量 (J/m ² /分付)	耐熱性 (℃)			燃焼性 ランク	白色 度	鮮 明 性
実 施 例	1	110	76	V-2	1.2	○	○	
	2	102	76	V-2	1.5	○	○	
	3	104	76	V-2	0.5	○	○	
	4	110	75	V-2	0.7	○	○	
	5	107	75	V-2	0.5	○	○	
	6	98	79	V-2	1.5	○	○	
	7	92	79	V-2	1.1	○	○	
	8	102	78	V-2	1.2	○	○	
	9	103	81	V-2	0.8	○	○	
	10	106	81	V-2	0.9	○	○	
	11	108	76	V-2	0.7	○	○	
	12	105	75	V-2	0.9	○	○	
	13	105	77	V-2	1.2	○	○	
	14	106	78	V-2	1.5	○	○	
	15	97	78	V-2	1.2	○	○	
	16	97	81	V-2	1.0	○	○	
	17	101	83	V-2	1.1	○	○	
	18	105	82	V-2	1.1	○	○	
	19	107	82	V-2	0.9	○	○	
	20	106	83	V-2	1.1	○	○	
比 較 例	1	180	70	HB	0.9	○	○	
	2	30	87	V-2	0.9	○	○	
	3	102	78	HB	0.5	○	○	
	4	107	89	V-2	1.2	○	○	
	5	90	78	V-2	0.1	○	×	
	6	105	80	V-2	4.2	×	○	
	7*	95	78	V-2	3.2	○	×	
	8	106	84	V-2	0.05	○	×	
	9	106	81	V-2	2.8	×	○	

【0066】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂本来の優れた機械的特性を損なうことなく、優れたレーザー*

*マーキング性、難燃性、耐衝撃性、耐熱性、流動性、熱安定性を発揮することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 K 5/521

(C 0 8 L 25/12

// (C 0 8 L 25/12

51:04)

51:04)

(C 0 8 L 25/12

(C 0 8 L 25/12

51:04

51:04

83:04)

83:04)

B 4 1 M 5/26

S

F ターム(参考) 2H111 HA14 HA23 HA32
4F071 AA10X AA22X AA32X AA33X
AA34X AA67 AA77 AB18
AC03 AC15 AE07 AF34 AF47
AH07 AH12 AH17 BA01 BB03
BB05 BB06 BC01 BC05 BC06
BC07 BC09
4J002 BC061 BG011 BG041 BG051
BG121 BH021 BN032 BN122
BN142 CP053 DA037 DE118
EW046 FD097 FD098 FD133
FD136 FD207 FD208 GM00
GN00 GQ00 GS00 GT00